I.

Studien

über

qualitative Trennungen der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

II.

Einwirkung

von

Natriumthiosulfat auf verschiedene Metallsalze und Metalloxyde.

(Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Albert Camerer

aus Dörzbach in Württemberg.

Stuttgart.

Druck von Chr. Scheufele.

1893.

I.

Studien

über

qualitative Trennungen der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

II.

Einwirkung

von

Natriumthiosulfat auf verschiedene Metallsalze und Metalloxyde.

(Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Albert Camerer

aus Dörzbach in Württemberg.

Stuttgart.

Druck von Chr. Scheufele.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0190

I.

Studien über qualitative Trennungen der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe werden durch $(NH_4)_2S$. beziehungsweise NH_4HS. teils als Sulfide, teils als Hydrate gefällt.

Als Sulfide fallen aus Co. Ni. Fe. Mn. Zn., als Hydrate Al. und Cr.

Zur Trennung von Co. und Ni. von den übrigen Metallen dieser Gruppe wird der durch $(NH_4)_2S$. beziehungsweise NH_4HS. erhaltene Niederschlag mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Co. und Ni. bleiben als in verdünnter Salzsäure beinahe unlösliche Sulfide zurück, während die übrigen Metalle als Chloride in Lösung gehen.

Zur Trennung von Cr. Fe. Mn. Al. Zn., was in dieser Arbeit die Hauptaufgabe sein soll, seien zuerst die in der Laboratoriumspraxis hauptsächlichst angewandten Methoden erwähnt und einer näheren Kritik unterzogen.

I. Trennung bei Abwesenheit von Phosphaten und Oxalaten.

Eine sehr vielfach angewandte Trennungsmethode besteht darin, die, wie schon oben erwähnt, erhaltenen Chloride von Cr. Fe. Mn. Al. Zn. mit überschüssiger Kalilauge zu kochen, wodurch Cr. Fe. Mn. als Hydrate ausfallen, während Al. und Zn. als $AlOK_3$. und $ZnOK_2$. in Lösung bleiben.

Die qualitative Trennung der einzelnen Metalle geschieht nach folgenden Methoden:

Cr_2Cl_6. Fe_2Cl_6. $MnCl_2$. Al_2Cl_6. $ZnCl_2$.

Sollte nicht alles Eisen als Oxydsalz in Lösung sein, so oxydiert man mit einigen Tropfen Salpetersäure und kocht einige Zeit mit überschüssiger Kalilauge.

Fällung.

Cr_2OH_6. Fe_2OH_6. $MnOH_2$.

Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Chlorammonium und soviel Ammoniak versetzt, bis dessen Geruch bleibend auftritt, und solange gekocht, bis kein Ammoniak mehr zu riechen ist. Hierauf wird heiss filtriert.

Rückstand.

Cr_2OH_6. Fe_2OH_6.

Der Rückstand wird mit einer Mischung von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und filtriert. Der auf dem Filter bleibende Rückstand (be-

Lösung.

$MnCl_2$.

Mit $(NH_4)_2S$. wird in der Siedhitze als fleischroter Niederschlag Mangansulfid gefällt.

Lösung.

$AlOK_3$.
$ZnOK_2$.

Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht, worauf Al. als Al_2OH_6. in weissen Flocken ausfällt. Das Filtrat wird nun mit

stehend aus Fe_2O_3.) wird in Salzsäure gelöst und mit Ferrocyankaliumlösung versetzt, wodurch ein tiefblauer Niederschlag von Berlinerblau entsteht. Die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und wenn nötig, etwas Bleiacetat zugefügt, worauf ein gelber Niederschlag von chromsaurem Blei entsteht.

Bildet sich in der in Wasser gelösten Schmelze kein Rückstand, so wird mit Salzsäure angesäuert und mit Ferrocyankalium auf Eisen geprüft.

Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Fällung: Zinksulfid.

Man kann diese Salze auch einzeln nachweisen, was folgendermassen geschieht:

Cr_2OH_6. Fe_2OH_6. $MnOH_2$. $AlOK_3$. $ZnOK_2$.

Ein Teil des Niederschlages wird mit Kalilauge und Bleisuperoxyd aufgekocht, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und wenn nötig Bleiacetat zugefügt. Fällung: Chromsaures Blei.

Eine 2. Probe in Salzsäure gelöst, giebt mit Ferrocyankalium einen tiefblauen Niederschlag von Berlinerblau.

werden wie auf umstehender Seite getrennt.

Eine 3. Probe in Salpetersäure gelöst mit Bleisuperoxyd aufgekocht. Es entsteht, nachdem man hatte gut absitzen lassen, eine schöne rote Färbung der

Flüssigkeit, hervorgerufen durch die entstandene Übermangansäure.

Eine fernere Trennungsmethode erhält man dadurch, dass das Cr. in Chromsäure übergeführt wird und die übrigen Metalle mit Kalilauge nach der bekannten Weise getrennt werden.

Cr_2Cl_6. Fe_2Cl_6. $MnCl_2$. Al_2Cl_6. $ZnCl_2$.

In der eingedampften Lösung werden die Chloride durch Salpetersäure in Nitrate verwandelt (3-maliges Eindampfen mit Salpetersäure bis zur Trockene ist erforderlich). Jetzt wird mit rauchender Salpetersäure und chlorsaurem Kali weiter gekocht, bis eine rotbraune Färbung der Flüssigkeit entstanden ist, hierauf wird mit Wasser verdünnt und mit überschüssiger Kalilauge gekocht.

Fällung.	Lösung.
Fe_2OH_6. $MnOH_2$. Fe. und Mn. werden wie in der letzten Analyse nachgewiesen.	$AlOK_3$. $ZnOK_2$. K_2CrO_4. Al. wird durch Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von überschüssigem Ammoniak als Aluminiumhydroxyd nachgewiesen. Aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat werden Cr. als chromsaures Barium mit Chlorbarium und aus diesem Filtrat endlich Zn. durch Schwefelwasserstoff als Zinksulfid gefällt.

Eine weitere Trennungsmethode beruht auf der Eigenschaft von kohlensaurem Baryt die Metalle nach der Formel MCl_3. als Hydrate zu fällen und diejenigen nach der Formel MCl_2. in Lösung zu halten.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:

Cr_2Cl_6. Fe_2Cl_6. $MnCl_2$. Al_2Cl_6. $ZnCl_2$.

Man neutralisiert mit Soda, versetzt in der Kälte mit in Wasser aufgeschlemmtem kohlensaurem Baryt im Überschuss, schüttelt so oft um, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos erscheint und filtriert:

Fällung.	Lösung.
Cr_2OH_6. Fe_2OH_6. Al_2OH_6. u. ($BaCO_3$).	$MnCl_2$. $ZnCl_2$. ($BaCl_2$.)
Man wäscht gut aus, kocht mit Kalilauge und filtriert.	In der kochend heissen mit Salzsäure angesäuerten Lösung wird das Chlorbarium mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat mit Kalilauge gekocht:
Rückstand. Cr_2OH_6. Fe_2OH_6.und ($BaCO_3$.) Trennung nach bekannter Methode.	Lösung. $AlOK_3$. Nachweis wie oben.
Fällung. $MnOH_2$.	Lösung. $ZnOK_2$.
Beide Metalle wie schon oben trennbar.	

Eine weitere Trennungsmethode wird durch Natriumacetat erzielt, welches im Stande ist, Fe. und Al. als basische Acetate und Cr. als Hydroxyd beim Kochen auszufällen, während Mn. und Zn. in Lösung bleiben.

Der Vorgang ist folgender:

Cr_2Cl_6. Fe_2Cl_6. $MnCl_2$. Al_2Cl_6. $ZnCl_2$.

Man neutralisiert mit Soda bis ein kleiner Niederschlag sich gebildet hat, versetzt nun mit Natrium-

acetat und kocht solange, bis die überstehende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Hierauf wird filtriert.

Fällung.	Lösung.
$Cr_2OH_6.Fe_2(C_2H_3O^2)_4OH_2.$ $Al_2(C_2H_3O^2)_4\ OH_2.$ Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, mit Kalilauge im Überschuss versetzt, die einzelnen Metalle werden wie oben getrennt.	$Mn(C_2H_3O^2)_2.\ Zn(C_2H_3O^2)_2.$ Mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Fällung.	Lösung.
Zn S.	$Mn(C_2H_3O^2)_2.$ nachweisbar wie oben.

Als letzte Methode sei noch erwähnt die Fällung von Cr. Fe. Al. durch Ammoniak und die Löslichkeit von Mn. und Zn. bei Anwesenheit von Chlorammonium in Ammoniak.

$Cr_2Cl_6.\ Fe_2Cl_6.\ Al_2Cl_6.\quad Mn\,Cl_2.\ Zn\,Cl_2.$

Man versetzt mit überschüssigem Ammoniak, kocht und filtriert heiss:

Fällung.	Lösung.
$Cr_2OH_6.\ Fe_2OH_6.$ $Al_2\,OH_6.$ Trennung nach bekannter Weise.	$Mn\,Cl_2.\ Zn\,Cl_2.$ Man kocht mit Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches.

Fällung.	Lösung.
$Mn\,OH_2.$ Mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure nachweisbar.	$Zn\,OK_2.$ Mit Schwefelwasserstoff als Zn S.

Von diesen verschiedenen Trennungsmethoden wurde als die zweckmässigste und am schnellsten gehende folgende gefunden:

$Fe_2Cl_6.\ Cr_2Cl_6.\ Al_2Cl_6.\quad Mn\,Cl_2.\ Zn\,Cl_2.$

Diese Lösung wird zunächst auf Eisenoxydulsalz mit Ferricyankalium untersucht. Sollte letzteres vorhanden sein, so oxydiert man mit einigen Tropfen Salpetersäure oder auch mit Bromwasser und kocht mit überschüssiger Kalilauge.

Fällung.	Lösung.
Fe_2OH_6. Cr_2OH_6. $MnOH_2$. Ein Teil des Niederschlages wird mit 1 T. Salpeter und 3 T. Soda geschmolzen (dunkelgrüne Schmelze zeigt die Anwesenheit von Mn. an). Die Schmelze wird in Wasser gelöst und Fe und Cr. wie schon oben erwähnt nachgewiesen. Wenn wenig Fe. vorhanden ist, wird dasselbe in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Ferrocyankalium nachgewiesen. Ein zweiter Teil des Niederschlags wird mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd auf Mn. geprüft.	$AlOK_3$. $ZnOK_2$. Trennung wie schon öfter.

II. Trennung bei Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten.

Bei Anwesenheit von phosphorsauren und oxalsauren Salzen verlaufen die Trennungen nicht nach obigen Methoden, da diese beiden Säuren auf die verschiedenen Trennungen hindernd einwirken. Man ist daher bestrebt, die Phosphorsäure und Oxalsäure zu entfernen, was folgendermassen geschieht:

Eine sehr vielfach angewandte und gutgehende Methode ist die Entfernung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid, wobei sie als phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird. Die Oxalsäure wird durch Glühen der

Substanz, oder, wenn es sich um eine Lösung handelt, durch Glühen der zum Trocknen eingedampften Flüssigkeit in Kohlensäure übergeführt und dadurch vollständig entfernt.

$Fe_2(PO_4)_2$. $Ca_3(PO_4)_2$. Mg_3. $(PO_4)_2$. $Ca\,C_2O_4$. $Cr_2\,Cl_6$. $Fe_2\,Cl_6$ Al_2Cl_6. $Mn\,Cl_2$. $Zn\,Cl_2$.

Man neutralisiert mit Soda, setzt zu der schwach sauren Lösung Natriumacetat und soviel Eisenchlorid zu, bis ein Tropfen von letzterem die Flüssigkeit rot färbt, ein Zeichen, dass alle Phosphorsäure gefällt ist. (Bildung von $Fe_2\,(CH_3\,COO)_6$. Jetzt wird solange gekocht, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollständig klar ist.

Fällung.	Lösung.
Fe. Al. Cr. $Ca\,C_2O_4$.	Zn. Mn. Ca. Mg.
als Phosphate, Hydrate und Oxalate.	Trennung wie oben.

Spuren von Cr. konnten auch in der Lösung nachgewiesen werden.

Eine wenn auch etwas umständlichere, aber doch ganz gut gehende Methode ist die Abscheidung der Phosphorsäure durch Zinn bei Anwesenheit von Salpetersäure als unlösliches Zinnphosphat $Sn_3\,(PO_4)_4$. Der Schwefelammoniumniederschlag wird in Salpetersäure gelöst, da die Anwesenheit von Salzsäure lösliches $Sn\,Cl_2$. hervorrufen würde und die Nitrate und Phosphate auf folgende Weise weiter behandelt. Bei Anwesenheit von Oxalsäure wird der Schwefelammoniumniederschlag geglüht und dann in Salpetersäure gelöst.

$Fe_2(PO_4)_2$. $Ca_3(PO_4)_2$. $Mg_3(PO_4)_2$. $Cr_2(NO_3)_6$. $Fe_2(NO_3)_6$. $Al_2(NO_3)_6$. $Mn(NO_3)_2$. $Zn(NO_3)_2$. $Ca(NO_3)_2$.

In diese stark salpetersäurehaltige Lösung wird unter Erwärmen allmählig Zinn eingetragen und zwar

im Überschuss, nach längerem Digerieren wird mit Wasser verdünnt und filtriert.

Rückstand.	Lösung.
$Sn_3(PO_4)_4$. und SnO_2. nebst geringen Mengen von Fe. und Al. Löst sich der Rückstand nicht vollständig in $(NH_4)_2S$. auf, so wird derselbe auf Fe. und Al. untersucht und nach bekannter Methode getrennt.	$Fe_2(NO_3)_6$. $Mn(NO_3)_2$. $Zn(NO_3)_2$. $Al_2(NO_3)_6$. $Cr_2(NO_3)_6$. $Ca(NO_3)_2$. $Mg(NO_3)_2$. Man versetzt die Lösung mit Chlorammonium, setzt bis zur nicht ganz vollständigen Neutralisation Ammoniak zu, und fällt zuletzt mit $N(H_4)_2S$.

Fällung.	Lösung.
FeS. MnS. ZnS. Al_2OH_6. Cr_2OH_6.	$Ca(NO_3)_2$. $Mg(NO_3)_2$.

Nach bekannter Methode trennbar.

Als letzte Methode sei hier noch die Fällung von $Al_2(PO_4)_2$. $Cr_2(PO_4)_2$. $Fe_2(PO_4)_2$. durch Bariumcarbonat angeführt. In Lösung sind Mn.-Zn.-Ca.-Mg.-salze, auch wenn diese als Phosphate zugegen sind.

Der Niederschlag wird auf die bekannte Weise (Kochen mit Kalilauge und Schmelzen mit Sodasalpeter) getrennt. Die Lösung wird ebenfalls mit Kalilauge gekocht, nachdem das Chlorbarium mit Schwefelsäure entfernt worden ist und nach der bekannten Methode die Trennung vollzogen.

Von diesen Trennungen ist diejenige, der die Abscheidung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid zu Grunde liegt, die einfachste, sicherste und am schnellsten durchzuführende.

Da über die Löslichkeitsverhältnisse von Kobaltsulfid und Nickelsulfid in Salzsäure in der Litteratur keine vollkommen sichere Angaben zu finden waren, so wurden folgende Versuche angestellt:

Um die Löslichkeit und Unlöslichkeit von CoS. und NiS. in Salzsäure kennen zu lernen, wurden 0,5 — 1 — 2 — 3 — 4 %ige Salzsäurelösungen hergestellt und mit diesen folgendermassen operiert:

Frisch gefälltes, gut ausgewaschenes, feuchtes CoS. wurde in verschiedenen Portionen mit obigen Salzsäurelösungen bei 80 ° auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang digeriert. Die einzelnen Flüssigkeiten wurden nun vom CoS-niederschlage abfiltriert und jede für sich eingedampft. Sämtliche Lösungen hinterliessen einen Rückstand von $CoCl_2$., der um so bedeutender war, je stärker die Salzsäure genommen wurde.

Der gleiche Versuch wurde mit CoS. noch einmal gemacht, nur mit dem Unterschiede, dass es mit den verschiedenen Salzsäurelösungen eine Stunde lang in der Kälte behandelt wurde. Sämtliche Lösungen hinterliessen einen Rückstand von $CoCl_2$., der in seiner Quantität der Stärke der Salzsäure entsprach.

NiS. frisch gefällt, gut ausgewaschen und feucht wurde in gleicher Weise behandelt wie CoS., zuerst in verschiedenen Portionen mit obigen Salzsäurelösungen $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade bei 80 ° erwärmt, die einzelnen Flüssigkeiten vom NiS-niederschlage abfiltriert, je einzeln für sich zur Trockene eingedampft, zeigten einen um so grösseren Rückstand von $NiCl_2$., je grösser ihr Salzsäuregehalt war.

Frisch gefälltes, gut ausgewaschenes, noch feuchtes NiS. wurde mit obigen Salzsäurelösungen in verschiedenen Portionen in der Kälte eine Stunde lang behandelt. Die von NiS. abfiltrierten und einzeln für sich eingedampften Flüssigkeiten zeigten einen um so grössern Rückstand von $NiCl_2$. je mehr sie Salzsäure enthielten.

Co S., das nach dem Trocknen im Schwefelwasserstoffstrome während 3 Stunden stark erhitzt wurde, behandelte man ebenso wie das feuchte Co S. in der Kälte. Die einzelnen von Co S. abfiltrierten und je für sich eingedampften Flüssigkeiten hinterliessen einen kaum bemerkbaren Rückstand, in dem Co. nicht nachgewiesen werden konnte, der aber eine Reaktion auf Spuren von Ni. ergab.

Ni S., getrocknet, wurde während 5 Stunden unter starkem Erhitzen dem Schwefelwasserstoffstrome ausgesetzt, sodann in einzelnen Portionen eine Stunde lang mit obigen Salzsäurelösungen versetzt. Diese hinterliessen nach dem Abfiltrieren und Eindampfen einen Rückstand von $NiCl_2$. um so stärker, je konzentrierter die Salzsäure war.

1,133. so behandeltes im Schwefelwasserstoffstrome erhitztes Ni S. wurde nun mit 20 cbcm einer 0,5%igen Salzsäure in der Kälte 2 Stunden lang stehen gelassen. Die vom Ni S. abfiltrierte $NiCl_2$lösung wurde mit überschüssigem Natriumcarbonat gekocht, wodurch ein Niederschlag von $NiCO_3$. entstand, der abfiltriert, getrocknet, im Wasserstoffstrome geglüht und als metallisches Ni. bestimmt wurde. Gefunden wurde 0,0102 Ni., was 0,91 % Ni. im getrockneten und im Schwefelwasserstoffstrome geglühten Ni S. entspricht.

Aus diesen so erhaltenen Resultaten ist ersichtlich, dass Co S. und Ni S. in feuchtem Zustande auch in sehr verdünnter Salzsäurelösung immer noch etwas löslich sind, ebenso verhält es sich mit dem getrockneten Ni S., während Co S. in getrocknetem Zustand als in Salzsäure unlöslich bezeichnet werden kann.

Da zur Trennung der Metalle Cr. Fe. Al. Zn. Mn. bei Abwesenheit von Phosphaten und Oxalaten ziemlich viele gut und rasch verlaufende Trennungsmethoden, wie schon beim Anfang dieser Arbeit er-

sichtlich ist, bekannt sind, so wurde hier mehr Rücksicht auf die Abscheidung dieser einzelnen Metalle bei Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten genommen. Zuvor sei noch eine bis jetzt wohl noch nicht in der Praxis ausgeführte Trennungsmethode bei Abwesenheit von Phosphaten und Oxalaten angeführt, der die Abscheidung von Al. und Cr. durch Natriumthiosulfat von den übrigen Metallen dieser Gruppe zu Grunde liegt.

Cr_2Cl_6. Fe_2Cl_6. Al_2Cl_6. $MnCl_2$. $ZnCl_2$.

Diese Lösung wurde mit Soda beinahe neutralisiert, sodann in der Siedhitze tropfenweise Natriumthiosulfatlösung und nach einiger Zeit Natriumacetat zugesetzt und zwar in nicht sehr grosser Menge. Sodann wurde heiss filtriert.

Fällung.	Lösung.
Cr_2OH_6. Al_2OH_6.	$FeCl_2$. $MnCl_2$. $ZnCl_2$.
Der Rückstand wird mit 1 T. Salpeter und 8 T. Soda geschmolzen, in der in Wasser gelösten Schmelze wurde Cr. als $CrPbO_4$. und Al. als Al_2OH_6., letzteres durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung nachgewiesen.	Das überschüssige Natriumthiosulfat wurde durch Erhitzen mit Salzsäure weggeschafft, die Flüssigkeit von dem sich abscheidenden Schwefel abfiltriert, mit Salpetersäure oxydiert, mit Kalilauge gekocht und weiter getrennt.

Fällung.		Lösung.
Fe_2OH_6. $MnOH_2$.		$ZnOK_2$.
Ein Teil des Niederschlages mit Ferrocyankalium geprüft.	Ein 2. Teil mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure auf Mn untersucht.	In essigsaurer Lösung mit H_2S. als ZnS. gefällt.

Diese Methode ist qualitativ ganz gut verwendbar, obwohl etwas Eisen im Niederschlag zurückbleibt und Cr., wenn auch in sehr geringer Menge, mit in die Lösung übergeht.

Bei allen folgenden Versuchen wurde mit einer Lösung operiert, die aus ungefähr gleichen Teilen $Fe_2(PO_4)_2$. $Ca_3(PO_4)_2$. $Mg_3(PO_4)_2$. CaC_2O_4. Cr_2Cl_6. Fe_2Cl_6. Al_2Cl_6. $MnCl_2$. $ZnCl_2$. bestand, die in Salzsäure gelöst waren.

I.

Diese ursprüngliche Lösung wurde mit Soda beinahe neutralisiert und sodann in der Siedhitze in diese schwach saure Lösung allmählich Natriumacetat eingetragen.

Fällung.	Lösung.
Fe. Cr. Al. Zn. Mn. CaC_2O_4.	Mn. Zn. Cr. Ca. Mg. (wenig) (wenig)

Diese Metalle waren als Phosphate, Hydroxyde und Acetate teils im Niederschlage, teils in der Lösung.

II.

Die ursprüngliche Lösung mit Ammoniak in der Siedhitze gekocht.

Fällung.	Lösung.
Fe. Mg. CaC_2O_4. Cr. Al. Mn. Zn. teils als Phosphate, teils als Hydroxyde vorhanden.	Mn. Zn. Trennung wie oben.

Der Niederschlag wurde nun mit Essigsäure gekocht.

Rückstand.	Lösung.
Fe. Al. Cr. CaC_2O_4. Mn. Zn.	Mn. Zn. Ca. Mg. (wenig) (wenig)

Dieses Resultat bestätigt das bei der vorigen Analyse gefundene. Die Phosphate und vielleicht auch die Hydroxyde von Zn. und Mn. scheinen in heisser Essigsäure teils unlöslich, teils etwas löslich zu sein, speziell bei Gegenwart von Cr. und Al.

Da diese beiden Analysen ein so ungünstiges Resultat ergaben, so wurden die Phosphate von Cr. Al. Fe. Zn. und Mn. einzeln auf ihre Löslichkeit respektive Unlöslichkeit in Natriumacetat geprüft.

$Cr_2(PO_4)_2$. $Fe_2(PO_4)_2$. $Al_2(PO_4)_2$. sind in Natriumacetat vollständig unlöslich. $Zn_3(PO_4)_2$ wird nach einiger Zeit und $Mn_3(PO_4)_2$ sofort durch Natriumacetat in der Kälte gelöst.

III.

Eine Analyse, bei der nur reine Phosphate angewandt wurden, ergab folgendes Resultat:

$Cr_2(PO_4)_2$. $Fe_2(PO_4)_2$. $Al_2(PO_4)_2$. $Mn_3(PO_4)_2$. $Zn_3(PO_4)_2$.

Diese Salze wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung mit viel Natriumacetat versetzt und einige Stunden in der Kälte stehen gelassen.

Fällung.	Lösung.
$Cr_2(PO_4)_2$. Fe_2. $(PO_4)_2$. $Al_2(PO_4)_2$. Mit Kalilauge gekocht.	$Mn_3(PO_4)_2$. $Zn_3(PO_4)_2$. Mit Kalilauge gekocht.

Fällung.	Lösung.
Cr_2OH_6. Fe_2OH_6.	$AlOK_3$.

Trennung wie oben mit Salzsäure und Ammoniak als Al_2OH_6. nachweisbar.

Fällung.	$ZnOK_2$. in Lösung.
$MnOH_2$. wie oben.	

Diese Trennung ergab ein gutes qualitatives Resultat, nur wurden in der Lösung kleine Mengen Cr. und in der Fällung Spuren von Zn. nachgewiesen.

Um auf die Phosphate, Chloride und Oxalate wieder Rücksicht zu nehmen, wurde mit der ursprünglichen Lösung folgender Versuch angestellt.

IV.

Die Lösung wurde mit überschüssiger Kalilauge gekocht und zwar längere Zeit.

Rückstand.	Lösung.
$Fe_2(PO_4)_2$. $Ca_3(PO_4)_2$. $Mg_3(PO_4)_2$. CaC_2O_4. Cr_2OH_6. Fe_2OH_6. $MnOH_2$. ($Cr_2(PO_4)_2$.)	$AlOK_3$ $ZnOK_2$. Trennung wie oben.

Der mit heissem Wasser gut ausgewaschene Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, sodann diese Lösung mit Soda nahezu neutralisiert, die immer noch saure Lösung mit viel Natriumacetat versetzt und in der Kälte unter öfterem (anfangs) Umschütteln stehen gelassen.

Fällung.
Fe. Cr. CaC_2O_4.
als Phosphate, Acetate u. Hydroxyde. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, neutralisiert und mit Natriumacetat unter gleichzeitiger Zugabe von Bromwasser versetzt. Es wurde nun gekocht.

Lösung.
$Mn_3(PO_4)_2$.
$Ca_3(PO_4)_2$.
$Mg_3(PO_4)_2$.
Die Lösung wird mit viel Bromwasser versetzt, ca. 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, worauf Mn. als schwarzer Niederschlag von $MnOH_4$ ausfällt.
Das Filtrat wird mit Chlorammonium versetzt

Fällung.	Lösung.
$Fe_2(C_2H_3O_2)_4.OH_2$. CaC_2O_4. Der Niederschlag wurde nun getrocknet und geglüht, wodurch CaC_2O_4. in $CaCO_3$. übergeführt wurde, mit	K_2CrO_4. mit $BaCl_2$. $BaCrO_4$.

Salzsäure versetzt, die erhaltene Lösung neutralisiert und mit Natriumacetat versetzt und gekocht.		
Fällung.	Lösung.	
Fe. in HCl gelöst mit Ferrocyankalium, Berlinerblau.	Ca. mit $(NH_4)_2$. C_2O_4. Fällung von CaC_2O_4.	und oxalsaures Ammon zugegeben, wodurch beim Kochen eine Fällung von Calciumoxalat entsteht, die hievon abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt und Natriumphosphat zugegeben, es scheidet Mg. als Magnesiumammoniumphosphat ab.

In der zweiten Lösung wurden noch Spuren von Cr. gefunden. Da diese Analyse ein ganz gutes Resultat ergab, so wurden noch Versuche gemacht, ob Natriumacetat in der Kälte auch im Stande ist, bei Zugegensein einer grösseren Quantität Fe. und Cr. deren Salze zu fällen.

V.

Bei Anwesenheit von sehr viel Eisenchlorid bildete sich eine rote Färbung der Lösung, bestehend aus $Fe_2(C_2H_3O_2)_6$. eine vollständige Fällung war in der Kälte unmöglich.

VI.

Zu der ursprünglichen Lösung wurde nun etwas Eisenchlorid zugefügt und die ganze Analyse wie diejenige von Nr. IV. durchgeführt. Das Resultat war das gleiche wie bei Nr. IV., in der ersten essigsauren Lösung fand man neben Spuren von Cr. auch noch Fe.

VII.

Der ursprünglichen Lösung wurde noch etwas Chromchlorid zugefügt und wie bei der Analyse IV. operiert. In der ersten essigsauren Lösung wurde Cr. neben Spuren Fe. gefunden.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die Trennungen bei ungefähr gleichen Quantitäten der verschiedenen Salze durch Natriumacetat in der Kälte ganz gut verlaufen, dass aber, sobald Fe.und Cr. in grösserer Menge vorhanden sind, Natriumacetat nicht mehr im Stande ist, in der Kälte die Salze dieser beiden Metalle vollständig auszufällen. Es wurde nun der Versuch gemacht, dem Natriumacetat Natriumthiosulfat zuzusetzen und diese beiden Salze auf die ursprüngliche Lösung einwirken zu lassen.

VIII.

Der ursprünglichen Lösung wurde noch etwas Eisenchlorid zugefügt und mit überschüssiger Kalilauge längere Zeit gekocht.

Fällung.	Lösung.
$Fe_2(PO_4)_2$. $Ca_3(PO_4)_2$. $Mg_3(PO_4)_2$. CaC_2O_4. Cr_2OH_6. Fe_2OH_6. $MnOH_2$ $(Cr_2(PO_4)_2)$.	$AlOK_3$. $ZnOK_2$. Trennung wie oben.

Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, nachdem er zuvor mit heissem Wasser gut ausgewaschen worden war, sodann mit Soda neutralisiert, der schwach sauren Lösung wurde nun Natriumthiosulfat und kurz nacher viel Natriumacetat zugesetzt, sodann 12 Stunden lang stehen gelassen.

Fällung.	Lösung.
Fe. Cr. CaC_2O_4. Mn. Spuren als Phosphate, Hydroxyde und Acetate. Der Niederschlag wie oben trennbar.	Fe. $Mn_3(PO_4)_2$. wenig $Ca_3(PO_4)_2$.$Mg_3(PO_4)_2$. Trennung wie oben.

IX.

Der ursprünglichen Lösung wurde noch Chromchlorid zugesetzt und die Analyse ebenso durchgeführt wie die letzte. In der essigsauren Lösung wurde sehr wenig Cr. und Spuren von Fe. gefunden.

Da diese beiden letzten Analysen eine ganz gute Trennung der verschiedenen Metalle ergaben (Cr. und Fe. gingen spurenweise in die essigsaure Lösung über), so kann man Natriumthiosulfat im Vereine mit Natriumacetat als ein ganz gutes Fällungsmittel von $Cr_2(PO_4)_2$, $Fe_2(PO_4)_2$, Cr_2Cl_6. und Fe_2Cl_6. bei längerem Einwirken in der Kälte bezeichnen.

Interessant ist noch, dass Natriumthiosulfat mit Natriumacetat in der Kälte und bei Anwesenheit von Cr. und phosphorsauren Salzen nicht im Stande ist, die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen zu reducieren; in der essigsauren Lösung war beim Anfang der Einwirkung Eisenoxydulsalz nachzuweisen, nach 12-stündigem Stehen und Einwirken beider obiger Salze, waren nur noch geringe Spuren eines Eisenoxydulsalzes zu bemerken. Bei der Analyse VIII, bei welcher eine ziemliche Quantität Fe. zugesetzt wurde, war so ziemlich das Eisen im Niederschlag teils als Phosphat, Acetat und Hydroxyd vollständig vorhanden, während in der Lösung Fe. als Oxydulsalz in ganz geringer Menge nachgewiesen werden konnte.

Da diese letzteren Analysen immer dadurch, dass sie längere Zeit stehen müssen, etwas zeitraubend sind, so wurde noch der Versuch gemacht, nach Entfernung von Zn. und Al. die anderen Metalle mit Natriumacetat in heisser Lösung zu trennen.

X.

Der ursprünglichen Lösung wurde noch Eisenchlorid und Chromchlorid zugefügt, mit einem be-

deutenden Überschusse von Kalilauge längere Zeit gekocht und heiss filtriert.

Fällung.	Lösung.
$Fe_2(PO_4)_2$. $Ca_3(PO_4)_2$. CaC_2O_4. $Cr_2(OH)_6$. Fe_2OH_6. $MnOH_2$. $Mg_3(PO_4)_2$.	$AlOK_3$. $ZnOK_2$. Trennung wie oben.

Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser gut ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Soda die Lösung neutralisiert. Jetzt wurde in die schwach sauer reagierende Flüssigkeit Natriumacetat in der Siedhitze gebracht und solange gekocht, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos war. Darauf wurde filtriert und ausgewaschen.

Rückstand.	Lösung.
Fe. Cr. CaC_2O_4. als Phosphate, Hydroxyde und Acetate Trennung wie oben.	Mn. Ca. Mg. Diese essigsaure Lösung wurde mit Bromwasser gekocht, Abscheidung von Mn. als $MnOH_4$. In der Lösung wurde Ca. und Mg. nach bekannter Methode nachgewiesen.

Diese Analyse ergab ein sehr gutes Resultat und ist dieselbe für die Laboratoriumspraxis zu empfehlen, da sie ziemlich rasch verläuft und man eine ganz gute qualitative Trennung der Metalle erhält.

Hieraus ist ersichtlich, dass nach Entfernung von Al. und Zn. gleich am Anfang der Analyse Al. Cr. Fe. Zn. Mn. Ca. und Mg. bei Anwesenheit von Phosphaten und Oxalaten auch ohne vorherige Entfernung der Phosphorsäure und Oxalsäure nach obigen Trennungsmethoden qualitativ trennbar sind, selbst wenn Eisen und Chrom im Verhältnisse zu den anderen Salzen in grösserer Menge vorhanden sind. Da Chrom in den in der Natur vorkommenden Verbindungen obiger Phosphate nie vorhanden ist,

so finden sich in wenigen Lehrbüchern zweckmässige Trennungsmethoden von Chrom und obigen Phosphaten. Aus obigen Analysen ist nun zu ersehen, dass Chrom, welches durch seine Eigenschaft mit einigen oben angeführten Metallen unlösliche Doppelsalzverbindungen einzugehen und dadurch nicht nur auf die Abscheidung dieser Metalle hindernd einwirkt, sondern selbst auch schwierig trennbar ist, von diesen Metallen gut getrennt werden kann. Seine Fällbarkeit als Chromoxyd durch längeres Kochen mit Kalilauge (Menschutkin, analytische Chemie, 2. Aufl. pag. 87), sowie seine Abscheidung im 2. Teil der Analysen I durch Natriumacetat und II durch Natriumthiosulfat und Natriumacetat (diese beiden letzteren Salze aber nur in der Kälte bei längerem Einwirken) nach Entfernung von Al. und Zn. haben seinen guten qualitativen Nachweis ermöglicht. Um Al. und Zn. in Lösung zu bringen, war ein bedeutender Überschuss von konzentrierter Kalilauge und ein ziemlich langes Kochen erforderlich, dadurch wird auch jedenfalls aus dem sich wahrscheinlich bildenden in Kalilauge sehr schwer löslichen Doppelsalz ZnO, Cr_2O_3. das Zn. wieder in Lösung übergeführt. Bei sehr kurzem Kochen wurde nämlich immer noch Zn. im Rückstand aufgefunden, während nach längerem Kochen das Zn. ziemlich vollständig in Lösung gegangen war.

II.

Einwirkung von Natriumthiosulfat auf verschiedene Metallsalze und Metalloxyde.

Bei der Ausführung der Versuche wurden von den zur Untersuchung kommenden in Wasser löslichen Salzen 5%ige Lösungen hergestellt und diese mit einer 10%igen Natriumthiosulfatlösung teils in der Kälte stehen gelassen, teils kürzere, teils längere Zeit gekocht.

Die Metalloxyde und die in Wasser unlöslichen Salze wurden mit letzterem zu einem Brei angerührt und sodann mit obiger Natriumthiosulfatlösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht.

Zu bemerken ist noch, dass Natriumthiosulfat mit den verschiedenen Salzlösungen versetzt, immer im Überschuss genommen wurde.

Natriumthiosulfat und Bariumnitrat.

In der Kälte fällt sehr langsam und sehr unvollständig Bariumthiosulfat aus. In der Wärme entsteht ein schöner weisser krystallinischer Niederschlag von Bariumthiosulfat.

Natriumthiosulfat und Strontiumchlorid.

Weder in der Kälte noch beim Kochen war ein Niederschlag zu bemerken.

Natriumthiosulfat und Calciumchlorid.

In der Kälte sowohl, als auch beim Kochen war in der Lösung nicht die geringste Trübung wahrzunehmen.

Natriumthiosulfat und Magnesiumsulfat.

Ein Niederschlag bildete sich weder beim Kochen noch in der Kälte.

Der Grund, weshalb Natriumthiosulfat in Strontiumchlorid-, Calciumchlorid- und Magnesiumchloridlösungen keinen Niederschlag erzeugt, liegt darin, dass die betreffenden unterschwefligsauren Salze sich zwar bilden, aber da sie in Wasser leicht löslich sind, nicht ausfallen. Dieselben können durch Abdampfen der betreffenden Lösungen oder durch Abscheiden mit Weingeist aus letzteren, da diese Salze darin unlöslich sind, erhalten werden.

Natriumthiosulfat und Zinksulfat.

In der Kälte ist keine Einwirkung zu bemerken, wohl aber wird bei längerem Kochen Zinksulfid gefällt. Die Fällung ist aber unvollständig, da in der vom Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit immer Zn. (wahrscheinlich Zinkthiosulfat) nachgewiesen werden konnte.

Natriumthiosulfat und Chromalaun.

In der Kälte entsteht eine ziemlich starke Trübung, in der Wärme wird bei längerem Kochen Chrom vollständig als Chromhydroxyd ausgefällt.

Natriumthiosulfat und Mangansulfat.

Es entsteht weder in der Kälte noch beim Kochen die geringste Trübung in der Lösung.

Natriumthiosulfat und Alaun.

In der Kälte bildet sich ein Niederschlag. In der Wärme wird sämtliches Aluminium als Aluminiumhydroxyd ausgefällt.

Natriumthiosulfat und Eisenchlorid.

Sowohl in der Kälte wie in der Wärme wird das Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz reduziert.

Natriumthiosulfat und Nickelsulfat.

In der Kälte sowohl, wie auch in der Wärme ganz besonders nimmt die Lösung eine grüne Färbung an, herrührend von gelöstem Nickelthiosulfat, bei längerem Kochen entsteht ein schwarzer Niederschlag von Nickelsulfid, der aber nicht sehr bedeutend ist.

Natriumthiosulfat und Cobaltnitrat.

In der Kälte weniger aber beim Erwämen entsteht eine rote Färbung der Lösung, die auf gelöstes Cobaltthiosulfat zurückzuführen ist. Kocht man ungefähr eine halbe Stunde lang, so fällt Cobaltsulfid aber in sehr geringer Menge, aus.

Natriumthiosulfat und Bleiacetat.*)

In der Kälte entsteht ein sehr schöner weisser krystallinischer Niederschlag von Bleithiosulfat, der sich in überschüssigem Natriumthiosulfat wieder löst und bei längerem Kochen in Bleisulfid übergeht. Diese Umsetzung in Bleisulfid ist aber bei auch noch so langem Kochen keine vollständige.

Natriumthiosulfat und basisches Bleiacetat.

Die Abscheidung von Bleithiosulfat ist etwas stärker, als beim neutralen Bleiacetat, im übrigen ist der Vorgang derselbe, wie bei letzterem.

*) Jahresberichte für Chemie, Physik und Mineralogie 1885 pag. 394.

Natriumthiosulfat und Bleichromat.

In der Kälte sowohl, wie auch in der Wärme greift Natriumthiosulfat Bleichromat wenig an.

Natriumthiosulfat und Bleisulfat.

Bei kurzem Kochen geht Blei in Lösung und zwar als Bleithiosulfat, bei längerem Kochen entsteht Bleisulfid. Diese Umsetzung ist aber auch hier eine unvollständige.

Natriumthiosulfat und Bleijodid.

Beim Kochen und einem grossen Überschuss von Natriumthiosulfat wird Bleijodid vollständig gelöst, sind aber diese beiden notwendigen Bedingungen nicht vorhanden, so bildet sich ein Rückstand wahrscheinlich von basischem Bleijodid, wobei die Analyse folgendes Resultat ergab. Rückstand: basisches Bleijodid? und Spuren von Schwefelblei. Lösung: Bleithiosulfat und Jodnatrium.

Natriumthiosulfat und Bleichlorid.

Bei einem grossen Überschuss von Natriumthiosulfat tritt beim Kochen eine vollständige Lösung des Bleichlorids ein. Bei ungenügendem Zusatz von Natriumthiosulfat und zu langem Kochen bleibt ein Niederschlag von Bleisulfid zurück. Die Analyse zeigte dann folgendes: Rückstand: Bleisulfid. Lösung: Bleithiosulfat und Chlornatrium.

Natriumthiosulfat und Bleibromid.

Auch hier konnte nur ein bedeutender Überschuss von Natriumthiosulfat eine vollständige Lösung herbeiführen. Bei Anwesenheit von zu wenig Natriumthiosulfat und bei zu langem Kochen trat wieder Bleisulfid auf. Die Analyse ergab folgendes Resultat: Rückstand: Bleisulfid. Lösung: Bleithiosulfat uud Bromnatrium. Aus diesen letzten 3 Reaktionen ist ersichtlich, dass die Bleihalogenverbindungen

in Natriumthiosulfat löslich sind, nur muss ein ganz bedeutender Überschuss von letzterem vorhanden sein und darf bei Chlor- und Bromblei nicht zu lange gekocht werden, da das sich dann bildende Bleisulfid auch bei weiterem Zusatz von Natriumthiosulfat nicht mehr löslich ist, während sich das basische Jodblei (?), wenn auch etwas schwierig, doch immer noch löst. In der Lösung befinden sich die Halogene an Natrium gebunden.

Natriumthiosulfat und Bleioxyd.

In der Kälte war gar keine Einwirkung wahrzunehmen, in der Wärme bei längerem Kochen nur eine sehr geringe. Es bildeten sich Spuren von Bleisulfid, während in der Lösung sehr geringe Mengen von Blei nachgewiesen werden konnten.

Natriumthiosulfat und Bleiglätte.

Die Einwirkung war die gleiche wie bei Bleioxyd.

Natriumthiosulfat und frisch gefälltes Bleihydroxyd.

Hier war die Reaktion eine stärkere, es bildete sich ziemlich viel Bleisulfid. In der Lösung konnte nur wenig Blei nachgewiesen werden.

Natriumthiosulfat und Bleisulfid.

Auch bei grösstem Überschuss von Natriumthiosulfat und noch so langem Kochen war keine Einwirkung auf Bleisulfid mehr wahrzunehmen.

Natriumthiosulfat und Zinnober.

Zinnober wurde weder in der Kälte noch in der Wärme bei noch so langem Kochen angegriffen.

Natriumthiosulfat und Quecksilberoxyd.

Es bildeten sich bei längerem Kochen Spuren von Quecksilbersulfid, beinahe alles Quecksilberoxyd

blieb aber unangegriffen, im Filtrat war sehr wenig Quecksilber nachzuweisen. In der Kälte war keine Einwirkung zu bemerken.

Natriumthiosulfat und Cyanquecksilber.

Bei längerem Kochen entstand ein nicht sehr bedeutender Niederschlag von Quecksilbersulfid, das meiste Quecksilber war in Lösung.

Natriumthiosulfat und Quecksilberoxydnitrat.

Die Fällung von Quecksilbersulfid war beim Kochen eine vollständige, in der Kälte fällt nur ein Teil des Quecksilbers als Quecksilbersulfid aus.

Natriumthiosulfat und Quecksilberoxydulnitrat.

Die gleiche Reaktion wie beim Oxydsalz.

Natriumthiosulfat und Quecksilberjodid.

Bei einem grossen Überschuss von Natriumthiosulfat war eine vollständige Lösung wahrzunehmen, bei keinem sehr grossen Überschusse dieses Salzes bildete sich Quecksilberjodür und Spuren von Quecksilbersulfid, vorletzteres Salz wurde aber bei weiterem Zusatz von Natriumthiosulfat gelöst. Die Lösung enthielt Quecksilberthiosulfat und Jodnatrium. In der Kälte geht die Reaktion sehr unvollkommen vor sich.

Natriumthiosulfat und Quecksilberchlorid.

Bei längerem Kochen ist die Fällung von Quecksilbersulfid eine vollständige. In der Kälte ist die Fällung eine unvollständige. Rückstand: Quecksilbersulfid. Lösung: Chlornatrium.

Natriumthiosulfat und Quecksilberbromid.

Auch hier wurde durch längeres Kochen eine Fällung des Quecksilbers als Sulfid erhalten. Rückstand: Quecksilbersulfid. Lösung: Bromnatrium.

Natriumthiosulfat und Quecksilberchlorür.

Durch längeres Kochen wurde auch hier eine völlige Umsetzung in Quecksilbersulfid erzielt.

Die Halogenverbindungen des Quecksilbers sind demnach mit Ausnahme von Quecksilberjodid in Natriumthiosulfat vollständig unlöslich, da dieselben als Sulfide gefällt werden. In der Lösung ist das Halogen gebunden an Natrium. Um sie aber vollständig auszufällen, ist ein längeres Kochen notwendig.

Natriumthiosulfat und frisch gefälltes Quecksilbersulfid.

Der grösste Überschuss von Natriumthiosulfat und noch so langes Kochen waren nicht im Stande, Quecksilbersulfid auch nur im geringsten anzugreifen. Da wie aus den letzten Reaktionen ersichtlich ist, die meisten Quecksilbersalze durch Natriumthiosulfat als Sulfide vollständig gefällt werden und der chemische Vorgang folgendermassen verläuft:

$2\,Na_2S_2O_3 + 1\,HgCl_2 = HgS + 2\,NaCl + S_3O_6Na_2$.,

da ferner das hiebei entstandene trithionsaure Natrium nach Graham Otto's Lehrbuch der Chemie I, Aufl. 5. pag. 755 bei längerem Kochen (Erhitzen) nach der Formel $Na_2S_3O_6 = Na_2SO_4 + SO_2 + S$. zersetzt wird, so wurde der Versuch gemacht, Quecksilberchlorid auf titrimetrischem Wege zu bestimmen. Das überschüssige Natriumthiosulfat wird mit Jod zurücktitriert und die verbrauchten cbcm $^1/_{10}$ N. Jodlösung von den angewandten cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung abgezogen, zeigten die Anzahl cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung, die zur Umsetzung des zu bestimmenden Quecksilberchlorids in Quecksilbersulfid nötig waren. Aus letzteren lässt sich das Quecksilberchlorid berechnen.

Ehe die titrimetrischen Versuche aber angestellt wurden, bereitete man eine Quecksilberchloridlösung

und untersuchte dieselbe genau auf ihren Gehalt an $HgCl_2$. 10 cbcm der Untersuchungsquecksilberchloridlösung wurden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und auf einem getrockneten Filter gewogen. Erhalten wurde 0,0375 HgS. entsprechend 0,0438 $HgCl_2$. Die Lösung enthielt demgemäss 0,438 % $HgCl_2$. (Es wurden 4 Kontrollanalysen gemacht, welche übereinstimmende Resultate ergaben.)

10 cbcm dieser Lösun gwurden nun mit 20 cbcm. $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung ungefähr eine halbe Stunde lang gekocht, das ausgeschiedene Quecksilbersulfid auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und die erkaltete Lösung, welche Chlornatrium, schwefelsaures Natrium und überschüssiges Natriumthiosulfat enthielt, mit $^1/_{10}$ N. Jodlösung titriert. Hiezu wurden 16,5 cbcm $^1/_{10}$ N. Jodlösung verbraucht. Demgemäss waren zur Umsetzung des in der Quecksilberchloridlösung enthaltenen $HgCl_2$. 3,5 cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung nötig.

Da nach obiger Formel

$$2\,\underset{(316)}{Na_2S_2O_3} + 1\,\underset{(271)}{HgCl_2} = HgS + 2\,NaCl + S_3O_6Na_2$$

2 Moleküle Natriumthiosulfat auf ein Quecksilberchloridmolekül kommen, so entspricht 1 cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung = 0,01355 $HgCl_2$. $3{,}5 \times 0{,}01355 = 0{,}047425\ HgCl_2$. Folglich sind in den 10 cbcm Quecksilberchloridlösung 0,047425 $HgCl_2$. gefunden worden.

Es wurden nun verschiedene Bestimmungen mit obiger Quecksilberchloridlösung, deren $HgCl_2$gehalt (0,438 % $HgCl_2$) man genau kannte, vorgenommen und folgende Resultate erhalten:

(Bei den Versuchen wurden je 10 cbcm. dieser Hg_2lösung mit je 20 oder 30 cbcm $^1/_{10}$ N. Natr.thiosulfatlsg. gekocht.)

Analyse.	Zeit der Einwirkung.	Verbrauchte $^1/_{10}$ N.Natr.thiosulfatlsg.	Gefundenes $HgCl_2$.	Vorhandenes $HgCl_2$.
I.	$^1/_2$ Stunde gekocht.	3,5.	0,047425.	0,0438.
II.	$^1/_2$ „ „	3,5.	0,047425.	0,0438.
III.	35 Minuten „	3,3.	0,044715.	0,0438.
IV.	40 „ „	3,25.	0,0440375.	0,0438.
V.	40 „ „	3,25.	0,0440375.	0,0038.
VI.	45 „ „	3,25.	0,0440375.	0,0438.
VII.	50 „ „	3,25.	0,0440375.	0,0438.
VIII.	50 „ „	3,25.	0,0440375.	0,0438.
IX.	40 „ „	3,2.	0,04336.	0,0438.
X.	40 „ „	3,25.	0,0440375.	0,0438.
XI.	60 „ „	3,3.	0,044715.	0,0438.
XII.	60 „ „	3,25.	0,0440375.	0,0438.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass zu kurzes Kochen für die genaue Bestimmung hinderlich ist, da nicht alle schweflige Säure vollständig ausgetrieben ist und diese beim Titrieren mit Jod letzteres zersetzt, daher man auf diese Weise zu viel Natriumthiosulfat bekommt. Zu langes (1- bis $1^1/_2$stündiges) Kochen hatte auf die Reaktion nicht den geringsten Einfluss, da das überschüssige Natriumthiosulfat dadurch nicht zersetzt wurde, doch dürfte, wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich ist, ein 40 minutenlanges Kochen vollständig zur Umsetzung des Quecksilberchlorids in Quecksilbersulfid und zur vollständigen Austreibung der schwefligen Säure aus der Lösung genügend sein.

Ein Versuch bei Sublimatpräparaten des Handels das $HgCl_2$. auf diese Weise zu bestimmen, ergab ein negatives Resultat, indem die Anwesenheit von Kochsalz hindernd auf die Reaktion einwirkt. Auch bei

stundenlangem Kochen war die Umsetzung des Quecksilberchlorids in Quecksilbersulfid eine unvollständige, da immer noch im Filtrat Quecksilber nachgewiesen werden konnte. Bei Abwesenheit von Chlornatrium ist diese Methode gut zu verwenden.

Natriumthiosulfat und Wismuthnitrat.

In der Kälte geht die vollständige Umsetzung nicht vor sich, bei einem bedeutenden Überschuss an Natriumthiosulfat und längerem Kochen aber wird das Wismuthnitrat vollständig in Wismuthsulfid umgesetzt.

Natriumthiosulfat und Wismuthcarbonat.

Bei längerem Kochen und überschüssigem Natriumthiosulfat geht die Umsetzung in Wismuthsulfid vor sich, jedoch nicht vollständig.

Natriumthiosulfat und Wismuthnitrat (basisch).

Die Umsetzung in Wismuthsulfid ist bei langem Kochen und bei überschüssigem Natriumthiosulfat eine vollständige.

Da die Umsetzung des Wismuthnitrats durch Natriumthiosulfat die gleiche ist, wie die des Quecksilberchlorids und der gleiche chemische Vorgang hiebei stattfindet,

$2\,Bi(NO_3)_3 + 6\,Na_2S_2O_3 = Bi_2S_3 + 6\,NaNO_3 + 3\,S_3O_6Na_2$,

so wurde auch hier eine ähnliche Titriermethode wie beim Quecksilberchlorid versucht.

Da Wismuthnitrat in Wasser nicht vollständig löslich ist und zu seiner Lösung Salpetersäure nötig war, so musste der Versuch, da mit Natriumthiosulfat in seiner Lösung nicht operiert werden kann, aufgegeben werden.

Man gieng nun von dem Gedanken aus, die saure Wismuthnitratlösung mit Ammoniak zu fällen, das erhaltene Wismuthhydroxyd durch Kochen mit überschüssigem Natriumthiosulfat in Sulfid umzusetzen und das nicht verbrauchte Natriumthiosulfat mit Jodlösung zurückzutitrieren. Zu diesem Zwecke wurde eine Wismuthnitratlösung mit Hilfe von Salpetersäure hergestellt, die, wie die quantitative Untersuchung zeigte, in 10 cbcm 0,0262 Bi enthielt.

Zur Umsetzung von dieser Quantität Wismuth sind 3,8 cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung nötig, da 1 cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung 0,0069 Bi entspricht. (1 Molekül Bi $(No_3)_3 = 3$ Molekülen $Na_2S_2O_3$ (siehe obige Gleichung). Von dieser Lösung wurden nun 10 cbcm mit Ammoniak übersättigt, das überschüssige Ammoniak durch Kochen vollständig aus der Lösung vertrieben, 10 cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung zugesetzt und eine halbe Stunde lang zur Zerlegung des trithionsauren Natriums und zur Umsetzung des Wismuthhydroxyds in Wismuthsulfid gekocht. Die von dem abgeschiedenen Wismuthsulfid abfiltrierte Lösung wurde, nachdem sie vollständig erkaltet war, mit $^1/_{10}$ N. Jodlösung titriert. Von dieser Lösung waren 8,25 cbcm notwendig. Zieht man nun die verbrauchten cbcm $^1/_{10}$ N. Jodlösung ab von den angewandten 10 cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung, so erhält man die Anzahl cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung, die Wismuthnitrat respektive Wismuthhydroxyd in Wismuthsulfid umgesetzt hatten. In diesem Falle wurden also 1,75 cbcm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung verbraucht, daher $1{,}75 \times 0{,}0069$ Bi. $= 0{,}012075$ Bi.

Es wurden nun folgende Versuche angestellt:

Analyse.	Zeit der Einwirkung.	Verbrauchte $^1/_{10}$ N. Natr.thiosulfatlsg.	Gefundenes Wismuth.	Vorhandenes Wismuth.
I.	$^1/_2$ Stunde gekocht	1,75.	0,012075.	0,0262.
II.	$^3/_4$ „ „	2,3.	0,01587.	0,0262.
III.	1 „ „	2,7.	0,01863.	0,0262.
IV.	1 „ „	2,8.	0,01932.	0,0262.
V.	$1^1/_2$ „ „	3,4.	0,02346.	0,0262.
VI.	2 „ „	3,7.	0,02553.	0,0262.

Aus diesen Resultaten ersieht man, dass bei dieser Wismuthbestimmung sehr langes Kochen notwendig ist, um alles Wismuthydroxyd in Wismuthsulfid überzuführen.

Für die Praxis dürfte diese Methode keinen grossen Wert haben, da bei grösseren Quantitäten von Wismuth, als die obigen sind, nicht alles Wismuthhydroxyd in Wismuthsulfid übergeführt wird, da ferner zu langes Kochen bei Anwesenheit von salpetersaurem Natrium nachteilig auf das überschüssige Natriumthiosulfat einwirken kann und man das Ende der Reaktion niemals deutlich zu ersehen und zu bestimmen im Stande ist.

Die Wismuthsalze werden durch Natriumthiosulfat in neutraler Lösung, oder wenn es sich um unlösliche Salze handelt, bei Abwesenheit von Säuren schwieriger umgesetzt als die oben angeführten Quecksilbersalze, die in neutraler Lösung oder bei Nichtvorhandensein freier Säuren in Sulfide umgesetzt werden konnten.

Natriumthiosulfat und Zinnchlorid.

In der Kälte ist die Ausscheidung unvollständig, bei längerem Kochen wird alles Zinn als Sulfid ausgefällt.

Natriumthiosulfat und Zinnchlorür.

Auch bei diesem Salz wird Zinnsulfid vollständig abgeschieden und zwar durch Kochen.

Natriumthiosulfat und arsenige Säure.

Beim Kochen löst sich die arsenige Säure unter Schwefelwasserstoffentwicklung bald vollständig auf.

Natriumthiosulfat und Arsensäure.

Beim Kochen entsteht eine gelbe Färbung der Arsensäure, vermutlich herrührend von Arsensulfid, dieser gelbe Niederschlag löst sich aber vollständig auf.

Natriumthiosulfat und Arsensulfid.

Bei längerem Kochen und einem ziemlich grossen Überschuss an Natriumthiosulfat tritt auch bei diesem Salze eine Lösung ein, doch ist Arsensulfid nicht so leicht löslich, wie die Arsensäure und arsenige Säure. Beim Erkalten scheidet sich das Arsensulfid zum grössten Teil wieder aus.

Natriumthiosulfat und Antimonchlorür.

Beim Kochen fällt zuerst ein gelber, dann orangefarben werdender, zuletzt ins Gelbe übergehender Niederschlag aus, der bei weiterem Kochen braun wird. Derselbe wird Antimonzinnober nach Graham Otto's Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. pag. 594/95. genannt und besitzt die Formel $_2Sb_2OS_2$.

Natriumthiosulfat und Antimonsulfid.

Dasselbe ist bei noch so langem Kochen in Natriumthiosulfat unlöslich.

Da, wie man aus den letzten Versuchen gesehen hat, Arsensulfid in kochendem überschüssigen Natriumthiosulfat löslich, Antimonsulfid aber unlöslich darin ist, so wurde eine Trennung dieser beiden Sulfide versucht.

Arsensulfid und Antimonsulfid brachte man zu-

sammen und kochte mit sehr viel Natriumthiosulfat längere Zeit. Arsensulfid löste sich, musste aber heiss von dem zurückbleibenden Antimonsulfid abfiltriert werden, da es sich beim Erkalten der Lösung teilweise wieder abscheidet. Doch ist die Trennung keine quantitative.

Da die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf die Salze von Silber, Kupfer und Kadmium schon ziemlich bekannt ist, so wurden diesbezügliche Versuche auf diese Metallsalze unterlassen.

Fasst man nun die Resultate, die man bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf die hier von Quecksilber an behandelten Metallsalze erhalten hat zusammen, so ersieht man, dass Natriumthiosulfat im Stande ist, die meisten Quecksilbersalze, speziell das bei der Analyse wichtigste, nämlich Quecksilberchlorid in neutraler Lösung beziehungsweise die in Wasser unlöslichen Salze bei Abwesenheit irgend welcher Säure vollständig und ohne verhältnissmässig langes Kochen in Quecksilbersulfid umzusetzen. Es wurde deshalb versucht, dieses Salz titrimetrisch zu bestimmen, was beim reinen Salz, wie obige Versuche zeigten, vollständig gelungen ist. Die vollständige Umsetzung wurde durch grössere Mengen Natriumchlorid verhindert, da in einer zur Titration verwendeten Quecksilberchloridlösung vorhanden waren. (Es wurde nämlich der Versuch gemacht, in Sublimatverbandgaze den Quecksilberchloridgehalt auf obige Weise titrimetrisch zu bestimmen und zu diesem Zwecke dieselbe mit einer 5%igen Kochsalzlösung bei gelinder Wärme ausgezogen.)

Kleinere Quantitäten von Natriumchlorid scheinen auf die Umsetzung keinen Einfluss zu haben, da ja bei der Umsetzung von Quecksilberchlorid durch Natriumthiosulfat, die nach der Gleichung

$2\,Na_2S_2O_3 + 1\,HgCl = HgS + 2\,NaCl + S_3O_6Na_2$
vor sich geht, immerhin Spuren von Chlornatrium entstehen.

Schwieriger als bei diesen Salzen ist die Umsetzung der Wismuthsalze durch Natriumthiosulfat. Wismuthcarbonat konnte durch Natriumthiosulfat nicht vollständig in Wismuthsulfid umgesetzt werden. Wismuthhydroxyd wurde dagegen bei sehr langem Kochen in vollständig neutraler Flüssigkeit durch Natriumthiosulfat vollständig in Wismuthsulfid umgesetzt. Ein Versuch, auch hier eine ähnliche Titriermethode wie bei Quecksilber zu erhalten, ergab kein günstiges Resultat, wie ja aus obigen Versuchen ersichtlich ist.

Dass die Sulfide von den Zinn- und Antimonsalzen, die zu Versuchen angewendet wurden, durch Natriumthiosulfat vollständig abgeschieden wurden, ist leicht erklärlich, da diese Salze sauer reagierten und ja Natriumthiosulfat die Salze der Metalle von der Schwefelwasserstoffgruppe, mit Ausnahme von Blei und Kadmium in saurer Lösung als Sulfide fällt. Arsenige Säure, sowie Arsensäure waren bei Abwesenheit einer andern Säure vollständig in kochender Natriumthiosulfatlösung löslich. Schwieriger löslich als die Säuren selbst sind ihre Sulfide in Natriumthiosulfat.

Gerne erfülle ich zum Schluss die Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, für die gütige Anleitung und Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank auszudrücken.